

## ジルコニウムのレーザー同位体分離

増田 拓生\* 丸山 和伸\* 塚崎 範和\*  
仁木 秀明\* 北嶋 巖\*

### Laser Isotope Separation of Zirconium

Takuo MASUDA, Kazunobu MARUYAMA, Norikazu TSUKASAKI,  
Hideaki NIKI and Iwao KITAZIMA

(Received Feb. 28, 1997)

Experiments on laser isotope separation of Zr atom were performed by using two different selective excitation schemes. One is based on the  $J=0 \rightarrow J=0$  transition which is allowed only for the isotope with non-zero nuclear spin. The other is based on the isotope shift. It was pointed out for the former scheme that the population probability of the initial state ( $4197\text{cm}^{-1}$ ) must be increased in order for high efficiency and selectivity. Selective ionization was observed in the experiment using the latter scheme employing a single-longitudinal mode dye laser and a UV laser. The selectivity was limited by the Doppler width (400MHz) of the atomic vapor. This shows that higher selectivity could be obtained by a collimated atomic beam.

#### 1 はじめに

ジルコニウムの最も優れた性質は、酸化被膜を生じて強い耐食性を示し、そのうえフッ化水素を除いた酸やアルカリからも影響を受けないことに加えて、熱中性子吸収断面積が非常に小さいことである。これらの特徴は原子炉材料(燃料被覆材、炉心構造材)として最適であり、ジルカロイとよばれるジルコニウム合金として実用化されている [1]。Table 1 にジルコニウム同位体の天然の存在比、熱中性子吸収断面積および核スピンを示す。ジルコニウムには5つの同位体が存在し、それぞれにより熱中性子吸収断面積が異なる。熱中性子吸収断面積が小さいということは炉内の中性子浪費が少なく、燃料ウランの節約にもつながる。例えば、ループ数4の沸騰水型軽水炉(BWR)で、 $^{90}\text{Zr}$ を濃縮したもの

---

\*電子工学科

を使用した場合7%の、 $^{91}\text{Zr}$ を除去したものの場合5%の燃料コストの節減が可能となる報告がある [2]。また、天然において51%存在する $^{90}\text{Zr}$ を97%にまで濃縮することができれば燃料ウランを約40%節約することができるという報告もある [3, 4]。熱中性子吸収断面積が比較的大きな材料は容易に放射化し、取り扱いが不便ばかりでなく処理、廃棄の問題が残る。それに、放射化した金属材料が $\alpha$ 崩壊すると金属のぜい化にもつながる。これより、熱中性子吸収断面積が0.9barnと比較的大きな $^{91}\text{Zr}$ を分離除去したジルコニウムを原子炉材料として用いれば中性子経済がよくなることが分かっている。ここで、Zr 同位体分離の要請として熱中性子吸収断面積が0.9barnと比較的大きな $^{91}\text{Zr}$ を分離除去する考え方と、 $^{91}\text{Zr}$ を除くその他の偶数質量同位体全てを濃縮する考え方の2通りある。しかし、その同位体分離が難しいために実用化されていない。

本研究では前者を核スピンの有無を利用した方法により、後者を同位体シフトを利用した方法でレーザーを用いた分離スキームを検討し、実際に天然Zr金属を原料として色素レーザーとYAGレーザーの第4高調波を用いた選択的2段階電離法による分離実験を試みた。

Table 1: Natural abundance and thermal neutron absorption cross section of Zr.

Isotopic component	Natural abundance	Thermal neutron absorption cross section(barn)	Nuclear spin
$^{90}\text{Zr}$	51.45	0.05	0
$^{91}\text{Zr}$	11.27	0.9	5/2
$^{92}\text{Zr}$	17.17	0.2	0
$^{94}\text{Zr}$	17.33	0.05	0
$^{96}\text{Zr}$	2.78	0.022	0

## 2 ジルコニウム (Zr) のレーザー同位体分離に関する基本的考察

### 2-1 Zr 原子の分光特性

Zr 原子の吸収スペクトルにおいて、 $^{90}\text{Zr}$ 、 $^{92}\text{Zr}$ 、 $^{94}\text{Zr}$ 、 $^{96}\text{Zr}$  は核スピン $I=0$ のため各準位は分裂しないが、 $I=5/2$ をもつ $^{91}\text{Zr}$ は核スピン $I$ と電子の全角運動量 $J$ との相互作用によりエネルギー準位が分裂する。この分裂のため $^{91}\text{Zr}$ は単一のピークをもつスペクトルとはならず、広い周波数範囲に散在するスペクトルとなる。また、この超微細構造によるスペクトル広がり同位体シフト(100~200MHz)に比べて大きく、しかも偶数質量同位体の吸収線は $^{91}\text{Zr}$ の超微細構造広がり内に埋もれたような形になっている [5] - [7]。このようなスペクトル構造をもつ場合、単一周波数レーザーで同位体シフトを利用する励起法では標的同位体を高い選択性をもって分離することは非常に難しい。

### 2-2 同位体シフトを利用したZr 偶数質量同位体の選択励起

Zrの偶数質量同位体を濃縮するにあたり、2段階電離法を用いた。前節で述べたようにZrは同位体シフトが非常に狭いので、高い選択性をもってZrの偶数同位体のみを選択励起するにはスペクトル幅の狭い波長可変レーザーが必要となる。そこで本研究では1段目の選択励起用レーザーは狭帯域化した

色素レーザーを用いて  $^{90}\text{Zr}$  のみを励起する、あるいは飽和拡がりを利用して偶数質量同位体全てを標的として励起することを考えた。

電離用レーザーのみによる非選択的電離を少なくするために Zr 原子の電離ポテンシャル 6.63eV よりも1光子エネルギーが小さく、かつ1段目の色素レーザーとの組み合わせにより電離ポテンシャルへ到達可能な YAG レーザーの第4高調波を電離用光源とした。Fig.1に2段階電離スキームを示す。

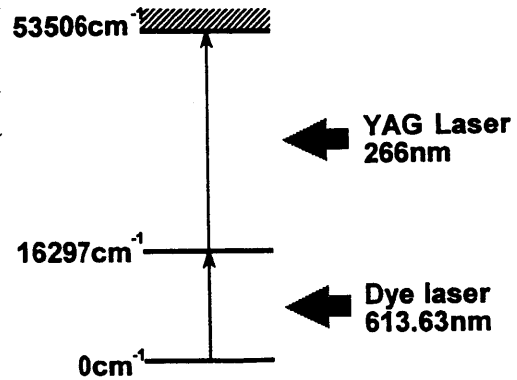


Fig.1: Two-step photoionization scheme using a tunable dye laser and a UV laser.

### 2-3 核スピンの有無を利用した $^{91}\text{Zr}$ の選択励起

本研究で提案した  $^{91}\text{Zr}$  の選択励起スキームを Fig. 2に示す。核スピン5/2をもつ  $^{91}\text{Zr}$  のみを選択励起する方法として  $J=0 \rightarrow 0$  となる遷移を第一段目に用いる。こうすれば核スピンをもたない Zr の偶数質量同位体は電子の全角運動量  $J$  に対する選択規則 ( $\Delta J = 0$  のとき  $m_J = 0 \rightarrow m_J = 0$  は禁制遷移) により  $J=0 \rightarrow J=0$  は禁制遷移となり励起されない。一方  $^{91}\text{Zr}$  は  $J=0$  である準位においては、超微細構造はもたないが、磁気副準位量子数が  $m_F = 5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2$  の6つが存在し、 $J=0 \rightarrow 0$  は許容遷移となり選択励起される。この  $^{91}\text{Zr}$  の選択励起を準安定準位の  $4196.85\text{cm}^{-1}$  を初期準位として  $20233.97\text{cm}^{-1}$  へ色素レーザー ( $\lambda=623.55\text{nm}$ ) で励起し、さらに YAG レーザーの第4高調波 ( $\lambda=266\text{nm}$ ) で電離することにより分離することを考えた。

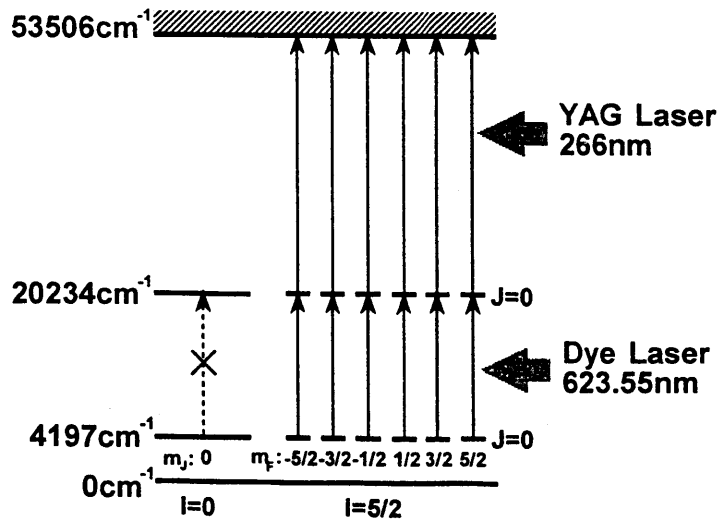


Fig. 2: Selective photoionization scheme based on the  $J=0 \rightarrow 0$  transition.

### 3 レーザー生成 Zr 蒸気分析

#### 3-1 実験装置全体の配置

本研究を通して使用した実験装置全体のブロック図を Fig. 3 に示す。原子蒸気は Q-swNd:YAG レーザーの基本波 (Continuum 社製 Surelite 繰り返し 20Hz 使用出力 20mJ) を真空チャンバーの外で焦点距離 40cm のレンズで集光し、Zr 金属に照射して発生させた。そして Zr 原子の励起用レーザーとして Q-swNd:YAG レーザー (Spectra-Physics 社製 GCR-130 繰り返し 10Hz 使用出力 40mJ) の第 2 高調波励起の色素レーザーを、電離用のレーザーとして Q-swNd:YAG レーザー (同上 使用出力 20mJ) の第 4 高調波を使用した。蒸気発生用レーザー照射後、励起及び電離用レーザーの照射タイミングを蒸気速度に合わせて任意に選ぶため、2 台の YAG レーザーの照射の時間間隔は遅延回路によって制御された。この遅延回路により  $0\mu\text{s}$ ~ $500\mu\text{s}$  の遅延時間が可変となる。なお、両者を同時に動作させたときの繰り返し周波数は 10Hz とした。レーザー誘起蛍光は分光器でスペクトル分解して光電子増倍管で検知し、ボックスカーで信号処理した。生成イオンは MCP で検出し、デジタルストレージスコープで平均化し、質量ペクトルをレコーダーで記録した。

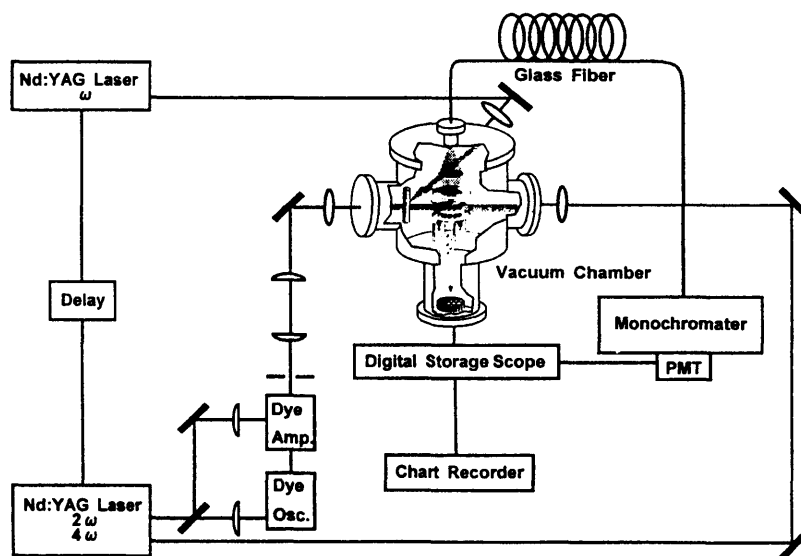


Fig. 3: Experimental arrangement for laser isotope separation.

#### 3-2 蒸気発生用真空チャンバー

金属蒸気発生のために準備した真空チャンバーの概念図を Fig. 4 に示す。真空チャンバー内は、ターボ分子ポンプ (日本真空技術社製 UTM-150 排気速度 190ℓ/sec) と油回転ポンプ (真空機工社製 GVD-100A 排気速度 120ℓ/min) で排気し、到達真空度は  $10^{-7}$  Torr が得られた。チャンバーの側面には蒸気発生用レーザーと励起用レーザーが導入できるように石英の入射窓を設けた。Zr 試料は直径 6mm の金属棒で、レーザー照射によって局部的に穴が形成され、蒸気密度が変動するのを防ぐために、適当な速度で Zr 金属棒を回転させながら上下方向に往復運動をさせた。レーザー生成 Zr 原子蒸気に色素

レーザーを照射することにより Zr 原子を励起し、レーザー誘起蛍光を調べるためにチャンバー上部のレンズで蛍光を集光し、石英の観測窓を通してガラスファイバーを用いて分光器へと導いた。色素レーザーの励起光源として蒸気発生用レーザーとは別の Q-swNd:YAG レーザーの第2高調波を用いた。色素レーザーで励起した Zr 原子はさらに光電離し、生成イオンは試作した飛行時間型質量分析器で検出した。

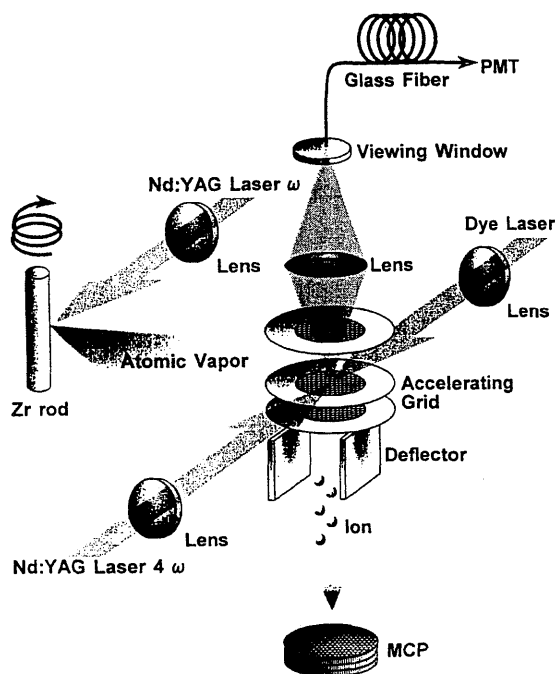


Fig. 4: Geometrical arrangement around the laser-atom interaction.

### 3-3 レーザー生成 Zr 蒸気分析

レーザー生成 Zr 蒸気に Q-swNd:YAG レーザーの第4高調波を真空チャンバーに外付けした  $f=40\text{cm}$  の石英レンズで、Zr 原子ビームと交差する TOF 加速電極のメッシュ部中心で集光して照射した。生成イオンは試作した TOF 型質量分析器で検出し、そのイオン信号をデジタルストレージスコープで平均回数を 256 回にして観測した。Fig. 5 にその質量スペクトルを示す。飛行時間から生成イオンの成分を同定した結果、 $\text{Zr}^+$  のみならず、 $\text{Zr}^{2+}$  や  $\text{ZrO}^+$  も生成されていることがわかった。また、その他のピークは残留ガスによるものである。Fig. 6 に時間的に拡大して観測した  $\text{Zr}^+$  の質量スペクトルを示す。これより試作した TOF 型質量分析器はマス 1 がくっきりと分離して観測でき、また質量スペクトルのピーク値より見積もった Zr 同位体の存在比と天然存在比との差は 1% 以内であり、Zr のレーザー同位体分離実験において充分精度よく質量分析が行えることがわかった。質量分解能 ( $m/\Delta m$ ) としては 238 が得られた。

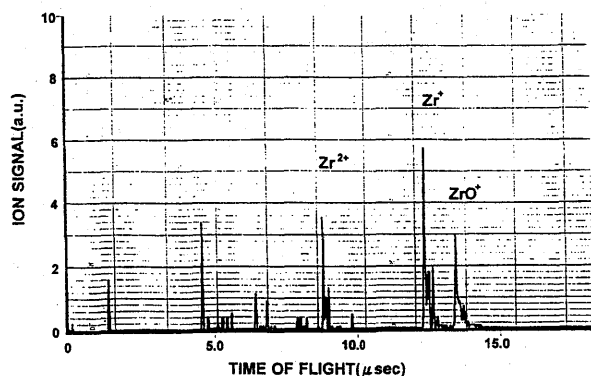


Fig. 5: Time-of-flight mass spectrum of the vapor generated by laser vaporisation of Zr atom.

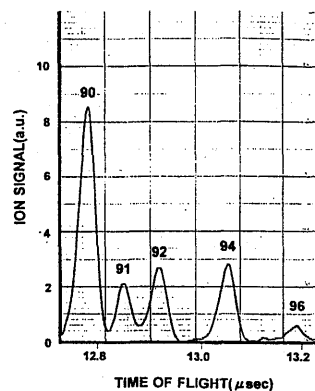


Fig. 6: Time-of-flight mass spectrum.

## 4 2段階電離実験

### 4-1 $4197\text{cm}^{-1}$ を初期準位とする $^{91}\text{Zr}$ の選択励起と課題

核スピン5/2をもつ  $^{91}\text{Zr}$  のみを1段で選択励起する方法として2-3で提案した  $J=0 \rightarrow 0$  なる遷移を利用したスキームを用い、Fig.3に示す装置構成で  $^{91}\text{Zr}$  分離を試みた。しかし、質量スペクトル上での  $^{91}\text{Zr}$  分離は確認できなかった。その原因として初期準位  $4197\text{cm}^{-1}$  における分布密度の低さとYAGレーザー第4高調波による非選択的電離成分の大きさが挙げられる。そこで  $4197\text{cm}^{-1}$  における分布密度を評価した。

$^{91}\text{Zr}$  選択励起スキームの初期準位において、どの程度のZr原子が分布しているかを見積もるために、まず、Zr原子の3つの励起準位からの蛍光強度の比を測定することによりレーザー生成Zr原子蒸気の内部温度を評価した。蛍光強度を測定するにあたり、Table 2に示す遷移を利用した。

Table 2: Optical transitions observed laser-induced fluorescence.

Initial state		First excitation level		Wave length (nm)
Energy( $\text{cm}^{-1}$ )	Configuration	Energy( $\text{cm}^{-1}$ )	Configuration	
0	$4d^25s^2 \ ^3F$	16296.51	$4d^25s(4F)5p \ ^3F^o$	613.63
570.41	$4d^25s^2 \ ^3F$	16843.93	$4d^25s(4F)5p \ ^3F^o$	614.50
1240.84	$4d^25s^2 \ ^3F$	17556.26	$4d^25s(4F)5p \ ^3F^o$	612.91

そしてこれら3つの遷移による吸収は飽和していることを確かめた。このとき、3つの下準位の分布密度はその統計的重率( $2J+1$ )のみで決定される。Fig. 7にレーザー生成ジルコニウム原子蒸気の温度評価に用いた図を示す。縦軸に蛍光強度の対数値をとり、横軸は下準位のエネルギーである。この図に示した直線の傾きから求めた蒸気温度は  $1076^\circ\text{K}$  であり、Zr原子の融点  $2125^\circ\text{K}$  に比べて低い。これより、Zr原子蒸気が励起用レーザー照射領域まで飛行してくる間に断熱膨張作用により、かなり低い温度まで冷却されていることがわかった。

Fig. 8に基底準位と5つの準安定準位について、ボルツマン分布を仮定したときの各エネルギーの

占有確率の温度変化を示す。これは、各エネルギー準位の分布密度が  $(2J+1)\exp(-E/kT)$  に比例するものとして描いたものである。ここで、 $E$ は準位のエネルギー、 $k$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度を示す。Zr 原子の場合、融点 (2125°K) 以上の領域ではもはや基底準位の占有確率が支配的とはならず、 $570\text{cm}^{-1}$ 、 $1240\text{cm}^{-1}$ 、の準安定準位とほぼ均等に分布することがわかる。また、この図において上で評価した蒸気温度  $1076^\circ\text{K}$  における基底準位の占有確率は約 50% となる。しかし、 $^{91}\text{Zr}$  分離スキームの初期準位  $4197\text{cm}^{-1}$  における占有確率は 0.2% 程度とかなり低くなることがわかる。このために分離実験において質量スペクトル上での  $^{91}\text{Zr}$  の選択励起が確認できなかったと思われる。

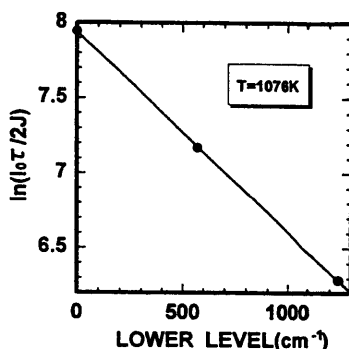


Fig. 7: Laser-induced fluorescence intensity as a function of the energy of the lower state.

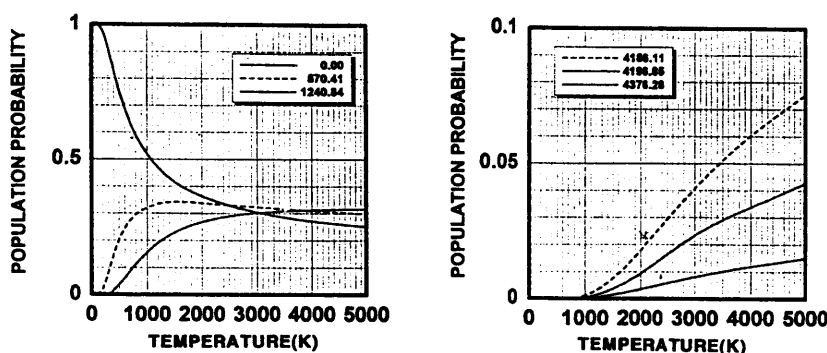


Fig. 8: Population probability as a function of temperature.

## 4-2 同位体シフトを利用した Zr 偶数質量同位体濃縮実験

### 4-2-1 実験方法

2-2 で示したスキームに基づき、本実験では Q-swNd:YAG レーザー第 2 高調波励起の色素レーザーの共振器内にエタロンを挿入することにより単一縦モードで発振 (スペクトル幅  $150\text{MHz}$ ) させ、これを第 1 段目の選択励起光源とした。レーザー生成 Zr 蒸気のドップラー幅はレーザー照射領域で  $400\text{MHz}$  程度であった。前節で見積もったレーザー照射領域におけるレーザー生成 Zr 原子蒸気の温度  $1076^\circ\text{K}$  において最も分布密度が高い基底状態を初期準位とし、そこから  $16297\text{cm}^{-1}$  へ偶数質量同位体の選択励起を試みた。

第 1 段目の色素レーザーによる共鳴は  $0\text{cm}^{-1} \rightarrow 16297\text{cm}^{-1}$  遷移による蛍光をモニターすることによ

り大まかに同調していることを予め確認しておき、微同調は出力鏡に用いてあるピエゾ素子に印加する電圧を変えて共振器長を変化させることにより行った。またモード選択も同じくピエゾ素子への印加電圧を変えてエタロンの角度を変化させることにより行った。色素レーザーの発振波長の微細な変化は出力光の一部をFSR=2GHzのエタロンに入射して生じた干渉パターンをテレビカメラでモニターすることにより行った。発振波長幅はリングの幅とリング間隔の比から求め、波長の変化はリング径の変化から確認できる。

色素レーザー光とYAGレーザーの第4高調波光は真空チャンバーに外付けしたf=40cmのレンズでZr原子ビームと交差するTOF加速電極のメッシュ部中心で集光した。生成ZrイオンはTOF型質量分析器で質量スペクトルをモニターし、偶数質量同位体の吸収ラインに同調していることを確認した。

#### 4-2-2 実験結果及び考察

2段階電離において1段目の色素レーザーの波長が偶数質量同位体 $^{94}\text{Zr}$ の共鳴ライン付近で同調している場合のZrイオンの質量スペクトルをFig. 9に実線で示す。また、比較し易いように天然Zrイオンの質量スペクトル $^{91}\text{Zr}$ のピーク値に一致させて点線で示した。 $^{94}\text{Zr}$ の濃縮比は次式で定義する。

$${}^{94}\alpha = \frac{\{[{}^{94}\text{Zr}]/[{}^{91}\text{Zr}]\}_{\text{measured}}}{\{[{}^{94}\text{Zr}]/[{}^{91}\text{Zr}]\}_{\text{natural}}} \quad (1)$$

ここで、 $[\text{Zr}]$ は同位体存在比である。 ${}^{94}\alpha=1.46$ が得られた。しかし、色素レーザーのチューニングの安定性に欠けるなど改善すべき点があり、今後の課題となる。2段階電離成分からYAGレーザー第4高調波のみによる非選択的電離成分を差し引いたピーク比を $0 \rightarrow 16297\text{cm}^{-1}$ における吸収ライン[5]にプロットしたものをFig.10に示す。これより、 $^{94}\text{Zr}$ の共鳴ラインで同調している様子がうかがえる。また、励起のスペクトル幅が400MHz程度であり、これはレーザー生成Zr蒸気のドップラー幅に一致している。

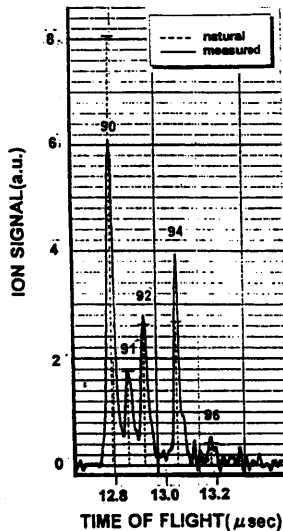


Fig. 9: Time-of-flight mass spectrum of Zr by two-step photoionization.

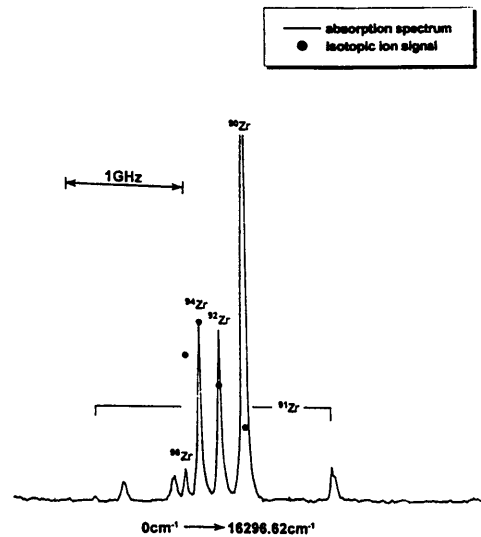


Fig.10: Isotopic ion signals produced by two-step photoionization plotted on the absorption spectrum.



## 5 総括

Zr 同位体を同位体シフトを利用した方法と核スピンの有無を利用した方法で、2段階電離法により、分離するスキームを提案した。また、分離実験に際し、2段加速飛行時間型質量分析器を含めたレーザー生成蒸気分析装置を開発した。質量分析器の分解能( $m/\Delta m$ )はZrの同位体分離実験に用いても十分な精度(238)が得られた。これを用いることにより、Zrの同位体分離の実証に際し必要なレーザー生成Zr蒸気の基礎的なデータを得た。

金属Zrをターゲットとし、色素レーザーとYAGレーザーの第4高調波を光源とする2段階電離法により、 $4197\text{cm}^{-1}$ を初期準位とした $J=0\rightarrow 0$ 遷移による $^{91}\text{Zr}$ 選択励起を試みた。しかし、初期準位における分布密度の低さとYAGレーザー第4高調波による非選択的電離成分の大きさのために質量スペクトル上での分離は確認できなかった。初期準位における分布密度の増大が必要である。また、同じ核スピンの有無を利用した $^{91}\text{Zr}$ の選択励起方法として基底準位からの $J=2\rightarrow 2\rightarrow 1\rightarrow 0$ および $J=2\rightarrow 1\rightarrow 1\rightarrow 0$ の3段励起による分離スキームも考えられる[8, 9]。

同じく2段階電離法により、同位体シフトを利用してZrの偶数質量同位体の濃縮を試みた。 $^{94}\text{Zr}$ の濃縮比 $^{94}\alpha=1.46$ が得られた。原子蒸気をコリメートし、ドップラー幅をおさえることにより、かなり高濃縮が期待できるが用いる遷移によってかなり選択性が左右されるものと考えられる。効率の良い選択励起を行うにはZrの分光データを取得した上でさらなる分離スキームを吟味する必要がある。

## 参考文献

- [1] 浅田忠一;『新版 原子力ハンドブック』  
オーム社, (1989)p1253.
- [2] Ed.Lahoda; Proc.Second Isotope Separation Workshop, (1985)74.
- [3] 電気学会, 自由電子レーザー調査専門委員会編『自由電子レーザーとその応用』  
コロナ社, (1990)p56.
- [4] D.R.Smith;  
Consultants Meeting on Recent Advances in Isotope Separation IAEA(1979)
- [5] P.A.Hackett,H.D.Morrison,O.L.Bourne,B.Simard and D.M.Rayner;  
*J.Opt.Soc.Am.*, B 5(1988)2409.
- [6] M.R.Humphries,O.L.Bourne and P.A.Hackett; *Chem.Phy.Lett.*, 118(1985)134.
- [7] W.Berres,D.Rusbult,E.Hintz and H.L.Bay; *Appl.Phy.Lett.*, B 35(1984)83.
- [8] E.Le Guyadec,J.Ravoire,R.Botter,F.Lambert and Aetit;  
*Optics Comm.*, 76(1990)34.
- [9] L.W.Green,G.A.McRae and P.A.Rochefort; *Phys.Rev.A*, 47(1993)4946.

